

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014679793

WPI Acc No: 2002-500850/200253

XRAM Acc No: C02-141915

Plating solution used for electronic parts, comprises tin, tin-zinc or tin-copper alloy, and additive

Patent Assignee: NIKKO MATERIALS CO LTD (NIKK-N); NIKKO GOULD FOIL KK (NIKK-N)

Inventor: AIBA A; KUMAGAI M

Number of Countries: 023 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 200255763	A1	20020718	WO 2001JP9323	A	20011024	200253 B
JP 2002275678	A	20020925	JP 200157139	A	20010301	200278
KR 2002082857	A	20021031	KR 2002711400	A	20020830	200319
CN 1420946	A	20030528	CN 2001807193	A	20011024	200357

Priority Applications (No Type Date): JP 200157139 A 20010301; JP 20013639 A 20010111

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

WO 200255763	A1	J	17	C25D-003/32	
--------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): CN KR US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR

JP 2002275678	A		5	C25D-003/32	
---------------	---	--	---	-------------	--

KR 2002082857	A			C25D-003/60	
---------------	---	--	--	-------------	--

CN 1420946	A			C25D-003/32	
------------	---	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): WO 200255763 A1

NOVELTY - A plating solution. comprises a tin, tin-zinc, or a tin-copper alloy and an additive selected from bisphenol A ethylene oxide adduct, bisphenol A propylene oxide adduct, bisphenol F ethylene oxide adduct and bisphenol F propylene oxide adduct.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

- (1) a whisker free plating film of the solution, and
- (2) the resultant plated object.

USE - Used for electronic parts.

ADVANTAGE - The plated parts does not require heat treatment after plating. The reliability of parts are improved.

pp; 17 DwgNo 0/0

Title Terms: PLATE; SOLUTION; ELECTRONIC; PART; COMPRISE; TIN; TIN; ZINC; TIN; COPPER; ALLOY; ADDITIVE

Derwent Class: A85; L03

International Patent Class (Main): C25D-003/32; C25D-003/60

International Patent Class (Additional): C25D-003/60

File Segment: CPI

6/5/2 (Item 1 from file: 347)
DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07407170

WHISKER-FREE TIN AND TIN ALLOY PLATING SOLUTION, PRINTING FILM AND PLATING
OBJECT

PUB. NO.: 2002-275678 [JP 2002275678 A]
PUBLISHED: September 25, 2002 (20020925)
INVENTOR(s): AIBA TAMAHIRO
KUMAGAI MASASHI
APPLICANT(s): NIKKO MATERIALS CO LTD
APPL. NO.: 2001-057139 [JP 200157139]
FILED: March 01, 2001 (20010301)
PRIORITY: 2001-003639 [JP 20013639], JP (Japan), January 11, 2001
(20010111)
INTL CLASS: C25D-003/32; C25D-003/60

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a tin plating solution or tin alloy plating solution which obviates the generation of whiskers even if an object to be plated is not subjected to heat treatment.

SOLUTION: The tin plating solution or tin alloy plating solution contains, as additives, at least one kind selected from the group consisting of a bisphenol A ethylene oxide adduct, bisphenol A propylene oxide adduct, bisphenol F ethylene oxide adduct and bisphenol F propylene oxide adduct. The tin or tin alloy plating film which obviates the generation of the whiskers for 1 year is obtained by these additives even if the plating solution is not subjected to the heat treatment.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO
?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275678

(P 2 0 0 2 - 2 7 5 6 7 8 A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C25D 3/32		C25D 3/32	4K023
3/60		3/60	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願2001-57139 (P 2001-57139)	(71) 出願人	591007860 株式会社日鉱マテリアルズ 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
(22) 出願日	平成13年3月1日 (2001.3.1)	(72) 発明者	相場 玲宏 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株 式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
(31) 優先権主張番号	特願2001-3639 (P2001-3639)	(72) 発明者	熊谷 正志 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 株 式会社日鉱マテリアルズ磯原工場内
(32) 優先日	平成13年1月11日 (2001.1.11)	(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	F ターム (参考)	4K023 AA17 AB34 BA06 BA08 BA29 CA01 CB05 CB08 CB21 CB33 DA02 DA03 DA07 DA08

(54) 【発明の名称】 ウィスカーフリー錫及び錫合金めっき液、めっき被膜並びにめっき物

(57) 【要約】

【課題】 被めっき物の加熱処理をしなくともウィスカーが発生しない、錫めっき液又は錫合金めっき液を提供する。

【解決手段】 本発明の錫めっき液又は錫合金めっき液は、添加剤として、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールFエチレンオキサイド付加物及びビスフェノールFプロピレンオキサイド付加物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とする。この添加剤によって、加熱処理をしなくとも、1年以上ウィスカーの発生がない錫又は錫合金めっき被膜が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 錫又は錫合金めっき液であって、添加剤として、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールFエチレンオキシド付加物及びビスフェノールFプロピレンオキシド付加物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とするめっき液。

【請求項2】 上記錫又は錫合金めっき液が、有機スルホン酸系錫又は有機スルホン酸系錫合金めっき液であることを特徴とする請求項1に記載のめっき液。

【請求項3】 上記錫又は錫合金めっき液が、硫酸系錫又は硫酸系錫合金めっき液であることを特徴とする請求項1に記載のめっき液。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載のめっき液を用いて成膜したウイスキーフリーの錫又は錫合金めっき被膜。

【請求項5】 請求項1～3のいずれか一項に記載のめっき液を用いて成膜したウイスキーフリーの錫又は錫合金めっき被膜を有するめっき物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、錫又は錫合金めっき液に関し、特にめっき被膜にウイスキーが生成しない錫又は錫合金めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、はんだ（Sn-Pb合金）は、電気及び電子部品の作製に広範囲に亘って使用されている。しかし、近年、廃棄された電子部品のはんだが酸性雨等により溶出し、地下水の汚染源となっていることが指摘されている。中でも、特に鉛は環境への影響が大きい。そのため、鉛を含有しない錫合金の開発が急務となっている。そこで、このような鉛を含まない錫合金として、Sn-Zn合金、Sn-Bi合金等が提案されている。例えば、特開平6-228786号公報には、ヒドロキシカルボン酸又はその塩を含有し、かつ、pHが2.0以上3.5未満であるSn-Zn合金めっき浴が記載されている。また、特開平11-181589号公報には、はんだ付け性に優れ、鉛を含まない錫合金電気めっき液が開示されている。この他、Sn、Sn-Cu合金、Sn-Ag合金、Sn-In合金、及び、これらの3元、4元合金めっき等が注目されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記のような鉛を含まないはんだめっき液、特に錫めっき液又は錫合金で亜鉛や銅を含むめっき液を用いてめっき被膜を成膜すると、めっき被膜にはウイスキーと呼ばれるひげ状の単結晶が発生しやすいという問題点がある。ウイスキー

の発生するめっき被膜を電子部品等に用いると、回路や端子のショートを引き起こし、電子部品等の製品の性能や信頼性を著しく低下させる結果となり、問題となっていた。

【0004】 上記のように、ウイスキーはめっき製品において大きな問題となるため、これを取り除く目的でめっき被膜の熱処理が一般的に行われている。しかし、工程が煩雑となり製造コストも高くなる。したがって、生産性を向上させるため及びめっきを施した電子部品等の信頼性を向上させるために、ウイスキーの発生しにくいめっき液が望まれている。そこで、本発明の目的は、めっき被膜の熱処理をしなくともウイスキーが発生しない錫めっき液又は錫合金めっき液を提供することにある。

【0005】

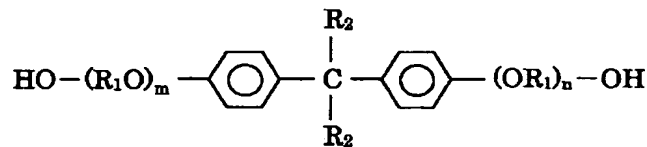
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記のような実情に鑑み、錫めっき液又は錫合金めっき液に特定の添加剤を加えることによって、ウイスキーが発生しないめっき被膜を形成できることを見出した。すなわち、本発明によれば、錫又は錫合金めっき液であって、添加剤として、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールFエチレンオキシド付加物及びビスフェノールFプロピレンオキシド付加物からなる群から選ばれた少なくとも一種を含むことを特徴とするめっき液が提供される。

【0006】 ウイスキー発生メカニズムは多数提唱されているが、結晶の格子歪みが大きい場合や、不純物が多い場合に発生し易いことが原因として考えられる。本発明者らはこの点に注目し、上記のような添加剤を錫めっき液又は錫合金めっき液に添加することによって、ウイスキーの発生のないめっき被膜が得られることを見出した。これにより、めっき被膜の熱処理をしなくてもウイスキーが発生しない被膜の形成が可能となる。

【0007】 本発明のめっき液に用いる添加剤は、具体的には下記の構造式で示される、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールFエチレンオキシド付加物及びビスフェノールFプロピレンオキシド付加物のいずれかを用いる。めっき液中の添加剤の濃度は0.01～10g/Lが好ましく、より好ましくは0.1～5g/Lである。添加剤濃度が0.01g/Lを下回ると、ウイスキー発生の防止効果が十分に得られない。一方で、添加剤濃度が10g/Lを上回ってもウイスキー発生を防止する効果はそれ以上高くはない。

【0008】

【化1】



式中、 R_1 は $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は $-\text{C}_3\text{H}_6-$ を示し、 R_2 は $-\text{H}$ 又は $-\text{CH}_3$ を示す。 n 及び m は整数であって、 $n+m=1\sim 20$ である。

【0009】以下に、本発明のめっき液を実際にめっき工程に用いる場合の好ましい条件について説明する。まず、めっき浴に投入する本発明のめっき液の組成には、金属塩、酸、添加剤、界面活性剤、溶剤、錯化剤、酸化防止剤等が含まれる。

【0010】金属塩としては、錫又は錫と合金を形成する亜鉛や銅等の金属の、酸化物、塩化物、硫酸塩及び有機スルホン酸塩のいずれかを用いることができる。金属塩の濃度は、金属濃度として $1\sim 200\text{ g/L}$ が好ましく、より好ましくは $2\sim 100\text{ g/L}$ である。

【0011】酸としては、有機スルホン酸又は硫酸を用いることができる。有機スルホン酸は、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、メタノールスルホン酸、エタノールスルホン酸、フェノールスルホン酸、ナフトールスルホン酸等を挙げることができる。これら酸の濃度は $1\sim 300\text{ g/L}$ が好ましく、より好ましくは $5\sim 200\text{ g/L}$ である。

【0012】界面活性剤は、析出結晶を微細化しかつ均一化するという効果を奏し、また、錫合金めっきを施す場合には、酸化還元電位の差が大きい錫と合金成分金属元素との電位差を小さくして、合金組成品位を安定化するという効果も奏する。界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、フェノールエチレンオキサイド付加物、ナフトールエチレンオキサイド付加物等を用いることができる。界面活性剤の濃度は、 $0.01\sim 10\text{ g/L}$ が好ましく、より好ましくは $0.05\sim 5\text{ g/L}$ である。

【0013】溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を用いることができる。溶剤の濃度は、 $5\sim 150\text{ g/L}$ が好ましく、より好ましくは $5\sim 100\text{ g/L}$ である。

【0014】錯化剤としては、カルボン酸又はその塩を用いることができる。カルボン酸は、例えばクエン酸、酒石酸、リンゴ酸、マロン酸、EDTA等を挙げることができる。錯化剤の濃度は $10\sim 300\text{ g/L}$ が好ましく、より好ましくは $20\sim 200\text{ g/L}$ である。

【0015】酸化防止剤としては、カテコール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ヒドロキシルアミン等を用いることができる。これら酸化防止剤の濃度は $0.05\sim 10\text{ g/L}$ が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 5\text{ g/L}$ である。

【0016】次に、めっき処理条件について説明する。めっき浴温度は $5\sim 90^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $20\sim 70^\circ\text{C}$ がよい。 20°C 未満では、被めっき先端部に粗い結晶が析出し、かつ、合金組成品位にばらつきが生じ好ましくない。一方 90°C を超えると、界面活性剤の濁りが生じるため好ましくない。めっき液の pH は 7 以下が好ましく、より好ましくは 4 以下である。pH が 7 を超えると、めっき被膜に粗い結晶が析出するため好ましくない。めっき液の電流密度は $0.1\sim 150\text{ A/dm}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.5\sim 100\text{ A/dm}^2$ である。電流密度が 0.1 A/dm^2 未満では合金成分元素の析出が抑制されるため、合金のめっきを施す場合には好ましくない。一方 150 A/dm^2 を超えると、めっき被膜の外観が不良となるため好ましくない。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を用いて本発明のめっき液について具体的に説明する。

(実施例1～4) 実施例1～4では、後述する表1に示した浴組成及びめっき条件で、被めっき物の上にめっきを施した。被めっき物には、 $2.5\times 2\text{ cm}$ の真鍮板を用いた。めっきに先立って、真鍮板を温度 50°C 、電流密度 5 A/dm^2 で、60秒間アルカリ電解脱脂し、その後、5%の硫酸を用いて室温で10秒間洗浄した。得られためっき物について、次の4項目についてそれぞれめっき被膜を評価した。評価の結果は、後述する表3に示した。

(1) 外観 目視によって、めっきの外観を評価した。

(2) ウィスカー1 室温の室内でめっき物を1年放置し、そのめっき被膜を100倍の顕微鏡で観察し、ウィスカーの有無を判定した。

(3) ウィスカー2 85°C 、湿度85%の恒温恒湿槽内でめっき物を一ヶ月放置し、そのめっき被膜を100倍の顕微鏡で観察し、ウィスカーの有無を判定した。

(4) 合金組成 めっき被膜の合金組成を分析した。

(5) はんだ濡れ性 はんだ浴として6/4錫—鉛はんだを使用した。浴温を 240°C とし、フラックスとして20%ロジン—イソプロパノール溶液を使用した。これらの条件で、メニスコグラフ法によりゼロクロスタイムを測定した。

【0018】

【表1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
浴組成	金属塩	メタスルホン酸錫 (Sn:40g/L)	硫酸錫 (Sn:40g/L)	メタスルホン酸錫 (Sn:5g/L) メタスルホン酸亜鉛 (Zn:10g/L)	メタスルホン酸錫 (Sn:50g/L) メタスルホン酸銅 (Cu:1.5g/L)
	酸	メタスルホン酸 140g/L	硫酸 140g/L	メタスルホン酸 14g/L	メタスルホン酸 140g/L
	添加剤	ビスフェノール A エチレンオキシド* 付加物:1g/L	ビスフェノール F エチレンオキシド* 付加物:1g/L	ビスフェノール A エチレンオキシド* 付加物:0.1g/L	ビスフェノール A フトリレンオキシド* 付加物:0.5g/L
	界面活性剤	—	フェノールエチレンオキシド* 9 モル付加物:0.2g/L	トリオキシエチレンジフェニル エーテル:1g/L	—
	溶剤	イソプロパノール 20g/L	イソプロパノール 20g/L	イソプロパノール 20g/L	イソプロパノール 20g/L
	錯化剤	—	—	ケエン酸アモニウム 100g/L	—
	酸化防止剤	ブチロール 1g/L	ブチロール 1g/L	ブチロール 1g/L	ブチロール 1g/L
めっき条件	pH	<1	<1	3.5	<1
	電流密度 (A/dm ²)	10	5	3	10
	浴温 (°C)	25	25	40	40
	時間 (min)	3	6	10	3

実施例 1~4 の添加剤には、【化 1】の化学式において $m+n=13$ の化合物を用いた。

【0019】（比較例 1~4）比較例 1~4 では、それぞれ、実施例 1~4 のめっき浴組成において添加剤を加えなかった以外は実施例 1~4 と同様にめっき液を調製した。これらのめっき液を用いて、後述する表 2 に示しためっき条件で、実施例 1~4 と同様に真鍮板にめっき

を施した。その後、これらのめっき物は実施例 1~4 と同様の評価を行い、評価結果は実施例の結果とあわせて後述する表 3 に示した。

【0020】

【表 2】

表 2

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
浴組成	金属塩	メタスルホン酸錫 (Sn:40g/L)	硫酸錫 (Sn:40g/L)	メタスルホン酸錫 (Sn:5g/L) メタスルホン酸亜鉛 (Zn:10g/L)	メタスルホン酸錫 (Sn:50g/L) メタスルホン酸銅 (Cu:1.5g/L)
	酸	メタスルホン酸 140g/L	硫酸 140g/L	メタスルホン酸 14g/L	メタスルホン酸 140g/L
	添加剤	—	—	—	—
	界面活性剤	—	フェノールエチレンオキシド* 9 モル付加物:0.2g/L	トリオキシエチレンジフェニル エーテル:1g/L	—
	溶剤	イソプロパノール 20g/L	イソプロパノール 20g/L	イソプロパノール 20g/L	イソプロパノール 20g/L
	錯化剤	—	—	ケエン酸アモニウム 100g/L	—
	酸化防止剤	ブチロール 1g/L	ブチロール 1g/L	ブチロール 1g/L	ブチロール 1g/L
めっき条件	pH	<1	<1	3.5	<1
	電流密度 (A/dm ²)	10	5	3	10
	浴温 (°C)	25	25	40	40
	時間 (min)	3	6	10	3

【0021】

【表 3】

表 3

実施例 評価結果		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	外観 ウイスキー 1 ウイスキー 2 合金組成 はんだ濡れ性 (s)	半光沢 なし なし Sn:100% 0.65	半光沢 なし なし Sn:100% 0.69	半光沢 なし なし Sn:92%, Zn:8% 0.93	半光沢 なし なし Sn:99%, Cu1% 0.78
比較例 評価結果		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
	外観 ウイスキー 1 ウイスキー 2 合金組成 はんだ濡れ性 (s)	無光沢 あり あり Sn:100% 0.70	無光沢 あり あり Sn:100% 0.67	半光沢 あり あり Sn:92%, Zn:8% 0.95	半光沢 あり あり Sn:99%, Cu1% 0.72

【0022】評価結果から明らかなように、比較例 1～4 で作製しためっき物は全てウイスキーが発生したが、本発明のめっき液を用いた実施例 1～4 のめっき物では、全くウイスキーの発生が見られなかった。さらに、実施例 1～4 のめっき物は外観も、はんだ濡れ性も良好な結果を示した。

【0023】

【発明の効果】本発明の錫めっき液又は錫合金めっき液

を用いれば、めっき被膜の熱処理を行わなくとも、ウイスキー発生のないめっき物が得られる。したがって、このめっき物を電子部品等に用いても、回路や端子のショートを生ずることがなく、信頼性の高い製品を提供できる。さらに、工程を短縮でき、製造コストも低くすることができる。このような錫めっき物又は錫合金めっき物は、信頼性が向上できるのみならず、はんだ濡れ性も良好で、電気・電子部品に好適に用いられる。